

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-144039

(43)Date of publication of application : 06.09.1982

(51)Int.Cl.

B01J 37/02
B01J 21/06
// B01J 27/18
C07D307/60

(21)Application number : 56-030900

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1981

(72)Inventor : FUKUMOTO SAKAE
IWAMORI MASANORI

(54) MODIFICATING METHOD FOR CATALYST CARRIER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent pulverization and the movement of catalyst poisons to catalyst surfaces without degrading catalyst activity, specific surface areas, etc. by treating a catalyst carrier with the soln. of an org. metallic compd. which can form oxidized metallic films through thermal decomposition then treating the same by heating.

CONSTITUTION: An org. metallic compd. which can form oxidized metallic films through thermal decomposition is dissolved in a suitable solvent or water. This soln. is coated on a catalyst carrier by such a method as spraying or the carrier is immersed in the soln. Thence, the carrier is treated by heating to allow the solvent on the carrier to evaporate. The org. parts of the solute are removed by firing, whereby the oxide film of the metal which is the solute is formed continuously or discontinuously on the carrier. The catalyst carrier treated by this method is prevented of pulverization without degrading its intrinsic catalyst activity, specific surface area, porosities, etc. and is also prevented of the movement of the undesirable components to the catalyst surfaces.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-144039

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月6日

B 01 J 37/02

7624-4G

21/06

7202-4G

// B 01 J 27/18

7059-4G

C 07 D 307/60

7043-4C

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 触媒担体の改質方法

⑯ 発明者 岩森優範

市原市有秋台東2の4

⑰ 特 願 昭56-30900

⑰ 出 願 人 日本曹達株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)3月4日

東京都千代田区大手町2丁目2

⑲ 発 明 者 福本栄

番1号

東京都新宿区下落合2-2-2
-717

⑳ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒担体の改質方法

2. 特許請求の範囲

1. 触媒担体を、熱分解により酸化金属被膜を形成し得る有機金属化合物溶液で処理し、次いで加熱処理せしめることを特徴とする触媒担体の改質方法。

2. 熱分解により酸化金属被膜を形成し得る有機金属化合物が、有機チタン化合物及び又は有機ケイ素化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、触媒担体の改質方法に関する。

従来、例えば、流動床式触媒反応において、反応器内で触媒及び又は触媒担体は相互の摩擦や衝突により粉化し、反応器出口流体内に噴出物となつて包含される。これは、単に触媒及び又は触媒担体の損失や反応処理能力の低下だけでなく、フィルタの目詰まりやコンプレッサ

一の損傷等付属装置の故障の原因となり、好ましくない。この傾向は、触媒及び又は触媒担体が、機械的振動を伴うような装置、容器、車両等に組み込まれている場合はさらに増加する。

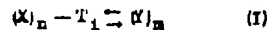
また、触媒または触媒活性を低下させるような成分または原子が触媒担体に含まれている場合、該触媒担体上に担持された触媒の表面へ前記触媒または触媒活性を低下させるような成分または原子が徐々に移動してきて、次第に触媒活性が低下する現象がしばしば起つた。例えば、空気又は分子状酸素含有ガスを用いてベンゼンを炭酸気相酸化して無水マレイン酸を製造する際に使用するバナジウム・モリブデン・リン・酸素触媒は、アルカリ金属を多く含有する担体を使用すると該担体からアルカリ金属が触媒表面へ移動して触媒活性が低下することが知られている。

本発明者はこれらの問題のない触媒担体を見出すべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。

本発明は、酸媒担体を、熱分解により酸化金属被膜を形成し得る有機金属溶液で処理し、次いで加熱処理することとを特徴とする酸媒担体の改質方法である。本発明において適用可能な酸媒担体は、アルミナ、アルミナ水和物、シリカ、活性炭、タルク、ペントナイト、粘土、ケイソウ土、ゼオライト、コーディエライト、チタニア、ジルコニア、アルミナゾル、シリカゾル、ムライト、クロミット等が挙げられる。

本発明において使用する熱分解により酸化金属被膜を形成し得る有機金属溶液とは、有機チタン化合物、有機ケイ素化合物、有機アルミニウム化合物、有機スズ化合物のような金属原子としてTi、Si、Al、Sn、In、Cd、Sb、Bi、Zr、Mo、W、Co、Fe、Cr、V、Hf、Ba、Sr等の元素を有する有機金属化合物の水及び又は有機酸溶液である。これらの中では、有機チタン化合物及び有機ケイ素化合物が好ましい。

有機チタン化合物としては、一般式



のカルボン酸残基である。またYの具体例としてはアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどのβ-ジケトン類、アセト酢酸、プロピオン酢酸、ベンゾイル酢酸、アセチルギ酸、ベンゾイルギ酸などのα-またはβ-ケトン酸類、ジケトン酸類のメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのエステル類、シアセトンアルコール、アセトインなどのα-またはβ-オキシケトン類、グリコール酸、乳酸、α-オキシ酸、ヒドロアクリル酸、サリチル酸などのα-またはβ-オキシ酸類のメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのエステル類、グリコールアルデヒド、アルドールなどのα-またはβ-オキシアルデヒド類、グリシン、アラニンなどのα-アミノ酸類、アミノエチルアルコールなどのα-またはβ-アミノアルコール類などである。

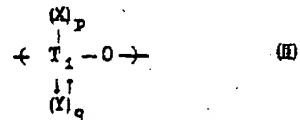
有機ケイ素化合物としては、一般式



(ここで、Zは炭素数1~18の炭化水素残基、アルコキシ基、カルボン酸残基の1種または2

(ここで、Xは炭素数1~18のアルコキシ基、カルボン酸残基の1種または2種以上を示し、Yはチタンとキレート環を形成する炭素数12以下の有機化合物残基の1種または2種以上を示し、n=0~4、m=0~4ただしn+m=4である。)

で示される化合物またはくり返し構造単位が一般式



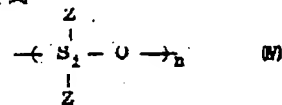
(ここで、X及びYは前記一般式(I)の場合と同じであり、p=0~2、q=0~2、ただしp+q=2)

で示されるポリチタノキサン化合物である。

上記Xの具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、2-エチルヘキソキシ、ステアロキシ等のアルコキシ基、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、安息香酸等

値以上)

で示される化合物であるか、または構造単位が一般式



(ここで、Zは一般式(II)の場合と同じ、n=2~1000の整数)

で示されるシロキサン化合物である。上記Zの具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、フェニル、アリル等の炭化水素残基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、2-エチルヘキソキシ、ステアロキシ等のアルコキシ基、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸等のカルボン酸残基である。

本発明において、有機金属化合物は適当なる溶剤の溶液として用いる。この溶剤としては、

該当有機金属化合物の製造時において用いられるあらゆる有機溶媒もしくは水を使用することができ、混合または含浸後の溶剤除去の容易さ、溶媒の安定性、経済性等から沸点180℃以下の有機溶剤もしくは水、特に炭素数8以下の低級アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及びこれらのハロゲン化合物が好ましい。溶媒の濃度は、75重量%以下の範囲で任意に選択できるが、一般的には1～50重量%の範囲である。

本発明において、触媒担体を有機金属溶液で処理する方法としては、前者を後者中に常圧下、減圧下または加圧下で浸漬せしめる方法、後者を前者にスプレー等で吹きつける方法、スピナー塗布法、印刷塗布法、等の通常の方法がそのまま採用される。

本発明において、加熱処理は、触媒担体上で有機金属溶液の溶媒を揮発せしめ、かつ溶媒の有機物部分を焼成により除去し、結果として触媒担体上に溶媒の金属が遷移又は不遷移の金

属化合物となるような条件（温度、時間、雰囲気）の下で行なう。有機金属化合物、溶媒、対象触媒及び又は触媒担体の種類により異なるが一般的には、350～1000℃の温度で20分～10時間加熱処理する。

本発明により処理された触媒担体は、本来の触媒活性、比表面積、気孔率等を損なうことなく、前記のような粉末化の問題を解決し、かつ好ましくない成分の触媒表面への移動を防止することができる。

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明する。

実施例1

シリコンカーバイド75重量%、 SiO_2 15.0重量%、 Al_2O_3 4.6重量%、 Fe_2O_3 1.1重量%、 CaO 1.6重量%、 MgO 1.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2.7重量%の成分からなり、見掛け気孔率41%及び比表面積約0.08 m^2/g を有する直径7～8 μm の球型シリコンカーバイド担体を有機チタン化合物の酢酸エチル溶液（日本曹達製アトロン

NT1）に浸漬処理した後約100℃で30分間乾燥し、次に電気炉中で700℃で2時間加熱処理して改質触媒担体Iを得た。

実施例2

有機チタン化合物のエタノール溶液を有機ケイ素化合物のエタノール溶液（日本曹達製アトロンNS1）に変えた以外は実施例1と同様に処理して改質触媒担体IIを得た。

試験例

メタバナジウム酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸銀、リン酸アンモニウム及び硝酸コバルトの混合水溶液で改質触媒担体I、改質触媒担体II及び比較例1として実施例1で使用した改質前の触媒担体をそれぞれ常法により処理して V_2O_5 ： MoO_3 ： P_2O_5 ： Ag_2O ： Co_2O_3 ＝1：0.70：0.02：0.05：0.01（モル比）なる触媒物質組成比を有する触媒を担持させて、完成触媒I、II及びIIIを得た。

これらの完成触媒をそれぞれ溶媒塩浴にひたされた内径20mmのステンレス製反応管に触媒層

高1.5mmになるように充填し、浴温度を350℃にそれぞれ設定し、ガス流量20 ℓ -空気/分ベンゼンの原料ガスを空間速度2,000 Hr^{-1} で導入して酸化反応せしめた。完成触媒I及びIIについては無水マレイン酸がそれぞれ99重量%及び98重量%（100%ベンゼンに換算して）の収率が得られ、いずれも9ヶ月間の長期連続運転において浴温度をまったく上昇させる必要なく上記収率を維持することができた。

一方、有機金属化合物溶液処理をすることなく触媒を担持させて得られた完成触媒IIIの場合は、連続運転1ヶ月目で浴温度を370℃に上昇させても無水マレイン酸収率が95%に低下し、3ヶ月目では410℃に反応温度を上げても収率98重量%に低下した。そこで完成触媒IIIを取り出して、触媒物質中のNa、K及び担体中のKについて、それぞれ蛍光X線分析、原子吸光分析及びX線マイクロアナライザーで分析した結果、使用前に比較して触媒物質中のK、Na量が増加し、担体中のKが著しく減少していることが

認められた。

実施例 3 ~ 10

アナターゼ型チタニア粉末 (BET 比表面積 56 m^2/g) 100 重量部にメチルセルロース 6 重量部、水 50 重量部を加え、混練機で 30 分間混練後、スクリーン型押出成造機に供給し、壁厚 0.4 mm で一辺 2 mm の正方形のコアユニットを有する断面 100 mm \times 100 mm で長さ 150 mm のマルチセル構造触媒担体を成形した。このマルチセル構造触媒担体成形物を真空乾燥後、100 $^{\circ}\text{C}$ /時間の昇温速度で 700 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、更に同速度で 1 時間焼成した。かくして得られたマルチセル構造触媒担体は圧縮強度 18 kg/cm^2 、比表面積 34 m^2/g 、細孔容積 0.15 cm^3/g であった。

このマルチセル構造触媒担体を第 1 表に示す各種有機金属化合物溶液でディッピング処理し、同表で示す加熱処理を行なった。得られた改質マルチセル構造触媒担体の特性及び耐震動試験結果 (240 時間) を第 1 表に示す。

イト粉末 45 重量部、メチルセルロース 7 重量部及び水 50 重量部を加えた混合物をスクリーン型押出機を用い 30 分間混練後スクリーン型押出機に供給し、壁厚 0.25 mm で一辺 1 mm の正方形のコアユニットを有する直径約 100 mm で長さ 100 mm のハニカム状触媒担体を成形した。次にこの成形触媒担体を 70 $^{\circ}\text{C}$ で予備乾燥した後 1100 $^{\circ}\text{C}$ まで 100 $^{\circ}\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温し、焼いて 1100 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成した。

このようにして得られたハニカム状触媒担体を第 2 表で示す各種有機金属化合物溶液でディッピング処理し、同表に示す加熱処理を行なった。得られた改質ハニカム状触媒担体の特性及び耐震動試験結果 (240 時間) を第 2 表に示す。

第 1 表

実施例	有機金属化合物溶液		加熱処理条件		特 性			耐震動試験
	有機金属化合物	溶 媒	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)	圧縮強度 (kg/cm^2)	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	
1	テトラエタロキサンチタン	ベンゼン	500	2	85	33	0.14	破壊なし
4	ジイソプロポキシチタン ジステアレート	エタノール	500	2	110	33	0.15	"
5	テトラエタロキサンチタン	エタノール	500	2	105	34	0.14	"
6	有機ケイ素オリゴマー 〔日本青森県アトロン社〕	エタノール	500	2	150	34	0.15	"
7	トリイソプロポキシアルミニウム	n-ブタノール	400	2	140	32	0.14	"
8	ジブチルメチルシリレート	ベンゼン	600	4	110	32	0.15	"
9	ブチルビス(アセチルアセトナト)インジウム	酢酸エチル	500	0.5	90	31	0.14	"
10	ジブチルアセチルアセトナトインジウム	エタノール	500	2	100	32	0.15	"
比較例	無 処 理				15	34	0.15	破 壊

実施例 11 ~ 20

ギブサイト型アルミナ水和物を約 600 $^{\circ}\text{C}$ で焼成して得られた平均粒子径 8 μ の γ -アルミナを 45 重量部含有する活性アルミナ 100 重量部にワックス 40 重量部、平均粒子径 5 μ のベタラ

第 2 表

実施例	有機金属化合物溶液		加熱処理時間		特 性			耐震動試験
	有機金属化合物	溶 媒	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)	圧縮強度 (kg/cm^2)	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	
11	ジブチルアセチルアセトナトインジウム	酢酸エチル	500	2	103	32	1.4	破壊なし
12	トリブチルチタンアセート	酢酸エチル	500	2	95	30	1.5	"
13	ジブチルチタンアセート	酢酸エチル	450	2	110	31	1.4	"
14	トリブチルチタンアセート	エタノール	400	2	85	29	1.4	"
15	有機ケイ素オリゴマー 〔日本青森県アトロン社〕	エタノール	450	2	120	32	1.5	"
16	テトラエタロキサンチタン	ベンゼン	500	1	113	31	1.5	"
17	トリブチルチタンアセート	アセチルアセトナトインジウム	500	1	85	32	1.4	"
18	トリブチルチタンアセート	酢酸エチル	450	2	95	30	1.4	"
19	トリブチルチタンアセート	酢酸エチル	500	2	105	31	1.5	"
20	ジイソプロポキシアルミニウム	酢酸エチル	500	1.5	103	33	1.4	"
比較例	無 処 理				55	30	1.4	破 壊